JUN 19 1923

1922

Methoden zur Bearbeitung des Kautschuks um das Poröswerden zu verhindern.

AUSZUG

AUS DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER ZAHNHEILKUNDE

DER

HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT

VON

KARL ACKERMANN
AUS MÜHLHAUSEN (THÜR.)

REFERENT: GEH.-RAT PROF. DR. KOERNER

HALLE (SAALE)
DRUCK VON KARRAS, KRÖBER & NIETSCHMANN
1922

Der Name Kautschuk ist dem von den Indianern des Hauptproduktionsgebietes hierfür gebräuchlichen Wort *cahuchu* oder *caucho* = fließendes Holz entnommen. Die erste nachweisbare Erwähnung des Kautschuks reicht bis zum Jahre 1536 zurück, wo in der „Historie general des Indes“ das Batosspiel der Inder mit Kautschukbällen erwähnt wird. Die ersten wissenschaftlichen Berichte über Kautschuk stammen von den Franzosen de la Condamin und Bouquer, die im Jahre 1736 von einer Forschungsreise Proben eines in Quito aus dem Heveabaum gewonnenen Stoffes — *cahuchu* genannt — an die französische Akademie in Paris sandten.

Herrissants und Maquers entdeckten 1763 die Löslichkeit des Kautschuks in Äther und Terpentinöl und stellten die ersten Kautschukröhren her.

1839 beobachtete der Amerikaner Charles Goodyear, daß der Kautschuk mit Schwefel gemischt bei hoher Temperatur ein neues Produkt liefert, den sogenannten vulkanisierten Kautschuk; und damit beginnt der Aufschwung in der Kautschukindustrie. 1905 erforschte B. Harries die Konstitution und Synthese des Kautschuks, und 1910 glückte ihm und gleichzeitig unabhängig von ihm Fritz Hoffmann die erste Synthese des Kautschuks aus Isopren.

Die Kautschuksubstanz ist in dem Milchsafte — dem sogenannten Latex verschiedener tropischer Pflanzen der Familie der Euphorbiaceen enthalten. Die Bäume werden angeritzt und der Latex in Bechern aufgefangen. Nach seiner Gewinnung wird der Latex zerkleinert, durch Waschen gereinigt, getrocknet und dann mit Schwefel und Füllstoffen zu homogener Masse gemischt. In Kalanderwalzen wird er zu den im Handel befindlichen Platten ausgewalzt.

Nach kurzer Beschreibung der Herstellung unserer Kautschukzahngebisse komme ich auf das eigentliche Problem des Poröswerdens des Kautschuks. Die Entstehung der Poren

erklärte man sich daher, daß die Körper allgemein nicht aus Haufen regelmäßig zusammengelagerter Moleküle bestehen, sondern daß diese erst zu gewissen Elementargebilden zusammentreten, zu Zellen und Fasern in der organischen, zu Kristallkeimen in der anorganischen Welt. Beim Aneinanderlegen dieser Gebilde müssen Lücken bleiben, sogenannte Poren. Die größten Poren werden die organischen Stoffe aufweisen, ihnen folgen die kristallinischen anorganischen Körper; die geringsten die aus gallertartigen Flüssigkeiten stammenden Körper, die Kolloide. Beim Erwärmen und dadurch Weichwerden ziehen diese Kolloide Wasserstoff an und rufen so Porösität hervor, Diese Erwägungen sind für den Kautschuk, der in Lösung oder erweichtem Zustande ein kolloider Körper ist, nicht maßgebend. Das Vulkanisierungsproblem ist heute noch nicht gelöst. Es ist immer noch eine strittige Frage, ob der chemische Prozeß bei der Vulkanisation durch Addition oder durch Substitution erfolgt. Der Kautschuk ist ein Kohlenwasserstoff. ($C_5 H_8$ oder das Vielfache), der für die Anhänger der Substitutionstheorie kei der Erwärmung durch die katalytische Wirkung des Schwefels Wasseratome abgibt und dafür Schwefelatome annimmt. Die Anhänger der Additionstheorie sagen, daß sich das Kautschukmolekül ohne sich zu zerlegen direkt mit dem Schwefel verbindet. Gysi sagt in seiner letzten Arbeit über Kautschukvulkanisation, daß nach seinen Beobachtungen die Vulkanisation zwischen 140° und 150° C ein reiner Additionsvorgang sei und zwischen 150° nnd 170° ein Substitutionsvorgang oder auch beides zugleich.

Jedenfalls darf bei der eigentlichen Vulkanisation keine Gasentwicklung auftreten, sie ist immer ein Beweis für das Vorhandensein eines sekundären Vorgangs. Entweder rührt sie von Fremdkörpern (Öl, Wachs usw.) her, die der Form anhaften, oder sie ist die Folge einer falsch geleiteten Vulkanisation, d. h. eines zu raschen und zu starken Erhitzens und respektiv auch oder eines zu raschen Abkühlens. Wird die Vulkanisation zu plötzlich eingeleitet, so erwärmt sich der Kautschuk weit über die Temperatur des ihn umgebenden Dampfes hinaus bis zu einem Punkte, wo die bereits zuvor gebildete Schwefelverbindung ihrerseits Schwefelwasserstoff abspaltet. Kühlt man zu schnell ab, so erhärtet der Kaut-

schuk — der sich nicht durch die Erhitzung, sondern erst bei der Abkühlung erhärtet — zu schnell an seiner Oberfläche (rindenartig) und schließt zu große Mengen absorbierter Gase ein. An Hand zahlreicher Versuche von Pawelz, Bartlett, Gysi und eigener werden diese Erscheinungen nachgewiesen. Gleichzeitig wird auch darauf hingewiesen, daß die Art der Einbettung ein wesentlicher Faktor ist. Hier ist die Methode von Dr. Storer How, die von Gysi noch modifiziert wurde, die beste. Nämlich Überflußgräben zu schaffen, die nicht mit dem Kautschukraum direkt in Verbindung stehen. Der Gips darf nicht weich sein, am besten ist der Spence-Zement-Gips. Als Küvettenbügel ist der Senburgsche Küvettenring der beste, der durch seine Federeinrichtung der „primären" und „sekundären" Kontraktion des Kautschuks beim Vulkanisieren am besten begegnet. Nach kurzem Eingehen auf die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks beim Vulkanisieren komme ich zu dem Resultat, daß die Ursachen des Nichterfolges besonders in folgenden Punkten zu suchen sind:

1. In einer Überhitzung des Kautschuks beim Stopfen, sowie auch beim Erwärmen der gestopften Küvette vor dem Zusammenpressen.

2. In der zu schnellen Anheizung des Vulkanisierapparates.

3. In der Unzuverlässigkeit des Vulkanisierens nur mit einem Thermometer und nicht auch gleichzeitig mit einem Manometer.

4. In der zu schnellen Dampfverminderung durch zu frühes Öffnen des Ventils und

5. in der zu schnellen Abkühlung des Vulkanisierkessels.

Dazu kommen folgende sehr beachtenswerte Momente:

1. Die Küvette in reinem Dampf zu vulkanisieren (also auf einem Drahtgestell über dem Vulkanisierwasser und nach Austritt aller Luft, indem man das Ventil erst nach Austritt von Dampf schließt).

2. Die Stücke in genügend hartem Gips einbetten. (Spence-Zement-Gips).